PCT

世界知的所有権機関 際事務局 特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 G11B 7/24	A1	(11) 国際公開番号	WO99/44199	
		(43) 国際公開日	1999年9月2日(02.09.99)	

(21) 国際出願番号

PCT/JP99/00850

CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, (81) 指定国

(22) 国際出願日

1999年2月24日(24.02.99)

(30) 優先権データ

特願平10/42587 特願平10/289826 特願平11/74246

JP 1998年2月24日(24.02.98) 1998年10月12日(12.10.98) JP

1999年2月13日(13.02.99) JP

(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ソニー株式会社(SONY CORPORATION)[JP/JP]

〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 Tokyo, (JP)

(72) 発明者;および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ)

黒田裕児(KURODA, Yuji)[JP/JP]

笠見 裕(KASAMI, Yutaka)[JP/JP]

〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号

ソニー株式会社内 Tokyo, (JP)

(74) 代理人

弁理士 小池 晃, 外(KOIKE, Akira et al.) 〒105-0001 東京都港区虎ノ門二丁目6番4号 第11森ビル Tokyo, (JP)

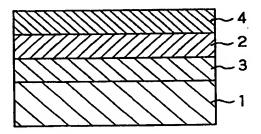
DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)

添付公開書類

国際調査報告書

OPTICAL RECORDING MEDIUM (54)Title:

(54)発明の名称 光記録媒体



(57) Abstract

An optical recording medium having a recording layer made of a phase-transition material. The ratio (Ac/Aa) of the absorption factor (Ac) of when the recording layer is in a crystalline phase to the absorption factor (Aa) of when it is in an amorphous phase is 0.9 or over. A crystallization-promoting layer for promoting crystallization of the phase-transition material is formed in contact with at least one of the sides of the recording layer. Control of absorption factor and promotion of crystallization are both achieved, so that the differences of physical properties of crystalline and amorphous phases are properly compensated, and good direct overwrite is realized even under highspeed and high-density condition.

(57)要約

相変化材料よりなる記録層が形成された光記録媒体が開示される。この光記録媒体は、記録層が結晶状態にあるときの吸収率Acとアモルファス状態にあるときの吸収率Aaの比Ac/Aaが0.9以上であり、且つ、上記記録層の少なくとも一方の面に接して相変化材料の結晶化を促進する結晶化促進層が形成されている。吸収率制御と結晶化促進を併用することにより、結晶とアモルファスの物理的性質の差が確実に補償され、高速、高密度の条件下においても良好なダイレクトオーバーライトが実現される。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

ススシススシセスチトタタト グェガヴウラガジーゴキザッンーボェア・ルップ・コキリンロロエネワヤージャージャージャージャージャージャルタドースニメットージャルターバースニメットを対した。 アラブ首長国連邦 アルバニア オーストラリア オーストラリア オーストラリア アゼルバイジャン ポズニア・ヘルツェゴビナ バルバギー ブルギー・ファソ ブルガリア ベナン ブラジル ドエスフフガ英ググインファン・ドエスペインシン オ国レルルーナン グア KLLLLLLLLUVCD MMGK DEEFFFGGGGGGGGGHHIIIIIIIKKKK SSSSSSSTTTTTTTTUUUVY22 グガガギギギクハイアイイアイ目ケ夲北韓ンルーンニニリロンンイスンイタ本ニル朝国ン・ジナビアアシアガドルラドスリ アギ鮮 アーシンル ン タビ アーシンル ン タ アド ド ンタンル ン オ タンサニア トルクメニスタン トリニダッド・トバゴ ウクライナ ウガンダ ペナン プラジルーシ カナダ 中央アプー コンプ 共和国マリ MN MR MW アガンタ 米国 ベキスタン ヴィエトナム ユーゴースラビア 南アフリカ共和 ジンパブエ コンコー スイトジボアール カメルーン 中国 コスタ・リカ MELOZLTOU PRR コキナン・バスコー・バスコー・バスコー・バスコーク

PCT/JP99/00850

1

明細書

光記録媒体

技 術 分 野

本発明は、相変化型の光記録媒体に関するものであり、高速ダイレクトオーバーライト可能な相変化型光記録媒体に関するものである。

背景技術

相変化記録材料を用いた書き換え可能な光ディスクの実用例として、いわゆるDVD-RAMが市販されており、線速 $6\,\mathrm{m}/$ 秒、ビット長 0. $4\,1\,\mu\,\mathrm{m}/$ 秒、トラックピッチ 0. $7\,4\,\mu\,\mathrm{m}$ 、レーザ波長およそ $6\,5\,0\,\mathrm{n}\,\mathrm{m}$ 、データ転送レート $1\,1\,\mathrm{M}\,\mathrm{b}\,\mathrm{p}\,\mathrm{s}$ 、記録容量 2. $6\,\mathrm{G}\,\mathrm{B}\,\mathrm{b}$ 実現されている。

これをさらに上回る大容量、高転送レートを実現するためには、 記録レーザのスポットサイズを小さくし、記録線速を上げることが 有効である。ここで、記録レーザのスポットサイズを小さくする具 体的手法としては、レーザ波長を短くする方法や、対物レンズの開 口数を大きくする方法が挙げられる。

特にレーザ波長を短くする方法と対物レンズの開口数を大きくする方法の二つを併用すると、スポットサイズはそれぞれを単独に用いた場合よりも小さくすることができる。例えば、光源に波長40

0 n m付近の青紫色レーザーを用い、かつ対物レンズの開口数NAが0.85の対物レンズを用いると、さらなる高密度記録が理論上可能となる。

しかしながら、その反面、以下に述べるような理由により、相変 化光ディスクに対して高速でダイレクトオーバーライトを行うため の条件は一層厳しいものとなる。

一般に、相変化光ディスクでは、高いパワーのレーザーを照射することにより記録層の温度を記録層の融点以上に高めて溶融した後、急冷することで記録マークの書き込みが行われる。記録されたマークは記録層の結晶化開始温度と融点の間の温度範囲にその記録層が結晶となるために必要とされる時間保持されることで結晶化、すなわち消去が行われる。

上記レーザ波長を短くする方法や対物レンズの開口数を大きくする方法を採用した場合、さらには記録線速が高い条件下では、光ディスク上の一点の温度が従来以上に短い時間で変化する。例えば、ディスク上の一点の温度が時間の経過に対してどのように変化するかを計算により求めたものを図1に示す。この図1から明らかなように、高線速になるに従って、また対物レンズの開口数NAが大きくなるに従って、結晶化温度(例えば400℃と仮定する。)以上に保持される時間は短くなる。

そのため、従来と同じ結晶化速度を有する記録材料では、記録されたアモルファスマークの結晶化すなわち消去を行うことが困難となる。

また、一つのレーザーのパワーレベルを時間的に制御して記録を 行う、いわゆるダイレクトオーバーライト(DOW)を考えた場合、 スポットサイズが小さいと、あるいは記録線速が高いと、相変化記録に特有の問題であるアモルファスと結晶の物理的性質の差に起因するマーク形状の歪みを助長することになる。すなわち、この条件下では、既に書き込まれている記録マークに重ねて次のマークがオーバーライトされる場合には、何も書かれていない結晶状態の部分に新しく書き込まれる場合よりも、記録マークが大きくなる傾向がある。

これは、アモルファス相のレーザー光に対する応答(光学定数)、レーザー光との反応により生じる熱の伝わり方(熱伝導率)やその熱の使われ方(溶解時の潜熱不要)が結晶相の場合と違うためである。なお、スポットサイズが大きく低線速である場合は、記録膜の温度変化は時間的に緩やかであり、既に存在するマークがレーザーに到達するより前に熱が伝導して前もって結晶化温度に保持されるため、事実上そこにはマークが存在しなかったのと同等の状態を生み出すことができ(先行結晶化)、この問題は生じない。

これらの問題のために、一般に採用されている $ZnS-SiO_2$ 層、記録層、 $ZnS-SiO_2$ 層、反射層の4層よりなる構造の相変化記録ディスクでは、さらなる高密度、高転送レートを実現することは事実上困難である。例えば、図2に示すように、線速が上がるにつれてジッター値が悪くなることが実験により確かめられている。

この問題を解決するための手段としては、先ず、記録層の結晶化 速度を高める方法が考えられる。すなわち、結晶化に必要な時間を 短くすることで消去率を上げ、また先行結晶化を生じ易くすればよ い。 しかしながら、相変化が可逆的におこる材料で且つ過去に得られている以上の結晶化速度を有するものを見い出し、これを光ディスクに適用することは事実上不可能に近い。

そこで、記録材料そのものの結晶化速度を高めるのではなく、アモルファスの結晶化速度を高めるのに有効な結晶化促進材料を記録層に接する形で設けることにより記録層の結晶化速度を高める技術が特開平1-92937号、特開平6-195747号、特願平9-532424号等において提案されている。

しかしながら、この手法には、日常使用条件下における温度範囲で記録マークの保存安定性を低くすることにつながることや、再生時のレーザによっても記録マークが消去されてしまう等の問題がある。

他方、この結晶化促進とは別に、通常はアモルファスの方が結晶より高い吸収率を、光学的薄膜の積層構成を制御することにより逆転させ(結晶部とアモルファス部の昇温速度をバランスさせ)て前述のマーク形状の歪みを補正する、いわゆる吸収率制御の手法が、特開平8-124218号公報や特開平9-91755号公報等において提唱されている。

しかしながら、この手法には、光学的設計 (吸収率、反射率等) の自由度が小さくなること、繰り返しオーバーライトに対する耐久 性が高くないこと等の問題がある。

さらに、スポット径がより小さくなり且つ高線速の条件下では、 吸収率制御の効果を得るための必要条件である基本的な消去能力 (例えばDC光による消去比)が不足してしまう。

発明の開示

本発明は、スポットサイズの微小化や記録線速の向上による高記録密度、高転送レートに対応可能であり、繰り返し耐久性や記録された信号の保存安定性を低減させることなく、良好なダイレクトオーバーライトが実現可能な光記録媒体を提供することを目的とする。

上述の目的を達成するために、本発明の光記録媒体は、少なくとも相変化材料よりなる記録層を有してなり、記録再生光の波長に対し上記記録層が結晶状態にあるときの記録層における吸収率Acとアモルファス状態にあるときの記録層における吸収率Aaの比Ac/Aaが0.9以上であり、且つ、相変化材料の結晶化を促進する結晶化促進材料が上記記録層の少なくとも一方の面に接していることを特徴とするものである。

本発明は、吸収率制御と結晶化促進を併用するというのが基本的な考えであり、これらを組み合わせることで、結晶とアモルファスの物理的性質の差が確実に補償され、良好なダイレクトオーバーライトが実現される。

また、個々の手法、すなわち吸収率制御と結晶化促進は、これらの問題点が顕著とならない程度に抑えることができ、繰り返し耐久性や記録された信号の保存安定性を低減させることもない。

上記吸収率制御と結晶化促進は、相変化材料層にとって相反する 方向の技術であり、これらを組み合わせた場合、互いに相殺されて しまうことが予想され、これまでその組み合わせが試みられた例は ほとんどない。

本発明者等は、高線速条件下では、吸収率制御を施してもジッタ

一値が低下しないという問題が生じ、何らかの対応が必要であることに気付き、種々の検討を重ねてきた。

その中で、吸収率制御と結晶化促進の組み合わせについて検討したところ、それぞれの利点が最大限に発揮され、設計により各技術の短所はほとんど顕在化しないとの知見を得るに至った。

すなわち、吸収率制御では、膜の積層構造によって記録層のアモルファス状態での吸収を下げている。その結果、繰り返し再生・耐久性には強いが消去感度が下がることになる。

逆に、結晶化促進層を設けることにより高速結晶化を可能にすると、消去感度が上がることになるが、繰り返し再生・耐久性には弱い。

これらを組み合わせると、記録マークが消えて欲しいときに消える。つまり高速オーバーライトが可能になる。また、記録マークが消えて欲しくないときには、消えない。例えば、クロスライト特性が改善され、保存安定性も良好になる。再生回数の増加に伴うジッター値の上昇も小さい。

このような知見は、これまで全く予想されなかったものであり、 本発明者等によってはじめて明らかにされたものである。

図面の簡単な説明

図1は、線速及び開口数NAの相違による結晶化温度保持時間の相違を示す特性図である。

図2は、従来構造の相変化光ディスクにおける線速とジッター値の関係を示す特性図である。

図3は、本発明を適用した光ディスクの基本的な構成例を示す要 部概略断面図である。

図4は、多層膜における反射率、透過率、吸収率を定義するため の模式図である。

図 5 は、核生成速度及び結晶成長速度の温度依存性を示す特性図である。

図6は、反射層を設けた光ディスクの構成例を示す要部概略断面図である。

図7は、光透過保護層層を設けた光ディスクの構成例を示す要部 概略断面図である。

図8は、反射層や記録層を多層化した光ディスクの構成例を示す 要部概略断面図である。

図9は、層間に誘電体層を挿入した光ディスクの構成例を示す要 部概略断面図である。

図10は、光吸収制御層を設けた光ディスクの構成例を示す要部 概略断面図である。

図11は、実施例1の光ディスクの構成を示す要部概略断面図である。

図12は、AQCM、QCM、ACMの構成の違いを示す模式図である。

図13は、記録パルスの波形を示す波形図である。

図14は、AQCM、QCM、ACMについて、ダイレクトオーバーライト回数によるジッター値の変化を示す特性図である。

図15は、AQCM、QCM、ACMについて、クロスライド特性を示す特性図である。

図16は、AQCMとQCMの記録マークの保存安定性の相違を 示す特性図である。

図17は、AQCMとQCMのチャンネルクロックによるジッター値の変化を示す特性図である。

図18は、アモルファス状態の吸収率Aaと再生可能回数の関係を示す特性図である。

図19は、図16における再生回数を説明するための特性図である。

図20は、Si-C-H-Oの膜厚依存性を示す特性図である。

図21は、チャンネルクロック66MHzにおけるSiCとSi

- C H OのDOWに伴うジッター値の変化を示す特性図である。
 - 図22は、チャンネルクロック76MHzにおけるSiCとSi
- C H OのDOWに伴うジッター値の変化を示す特性図である。
- 図 23 は、Si-N を結晶化促進層としたときの DOW 回数とジッター値の関係を示す特性図である。
- 図 24 は、A1-N を結晶化促進層としたときの DOW 回数とジッター値の関係を示す特性図である。

図25は、SiO2を結晶化促進層としたときのDOW回数とジッター値の関係を示す特性図である。

図26は、実施例2の光ディスクの構成を示す要部概略断面図である。

図27は、実施例3の光ディスクの構成を示す要部概略断面図である。

図28は、実施例3におけるDOW回数とジッター値の関係を示す特性図である。

図29は、実施例4の光ディスクの構成を示す要部概略断面図である。

図30は、実施例4におけるDOW回数とジッター値の関係を示す特性図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の光記録媒体(光ディスク)について、図面を参照 しながら詳細に説明する。

図3は、本発明を適用した光ディスクの基本的な構成を示すもので、例えば厚さ0.3mm以上の透明基板1上に、記録層2が形成され、さらに、記録層2の両面に接して結晶化促進層3,4が形成されている。

上記結晶化促進層は、記録層2のいずれか一方の面にのみ形成されていてもよい。

通常、相変化型の光記録媒体においては、A1等の金属のある程度厚さが厚い膜が反射膜として用いられる。この場合、記録再生光は、この反射層によりほとんど全てが反射され、記録層2が結晶状態にあるときの吸収率Acとアモルファス状態にあるときの吸収率Aaの比Ac/Aaが0.8程度である。

本発明では、膜設計により、例えば反射層をある程度光を透過する透過型反射層とし、その膜厚、記録層2の膜厚、さらには後述の誘電体層の厚さ等を制御することにより、記録再生用レーザの波長に対して(以下の記述についても同様である。)、記録層2が結晶状態にあるときの記録層における吸収率Acとアモルファス状態に

あるときの記録層における吸収率Aaの比Ac/Aaを0.9以上とする。好ましくは、Ac/Aaを1.2以上とする。また、特にアモルファス状態にあるときの吸収率Aaは、60%以下であることが好ましい。

Ac/Aaを0.9以上とするための構成は、いくつかある。例えば、一つは反射膜を透過型反射膜とする方法である。一つは、光吸収制御層を用いる方法である。また、これらを用いずに、誘電体の膜厚や材料、構成(多層化等)を工夫することによっても実現できる。詳細については後述する。

上述のように吸収率の比Ac/Aaを0.9以上とすることにより、相対的に結晶部分が加熱され易くなり、何も書かれていない結晶状態の部分に書かれる記録マークの大きさを、アモルファス状態にある記録マークに重ねて書かれる記録マークの大きさに近づけることができる。

ただし、上記吸収率の比Ac/Aaを大きくする方向は、例えば 反射層の厚さを薄くする方向でもあり、ヒートシンクの点で問題が 生ずるので、適正な範囲に抑えることが好ましい。

すなわち、通常、反射層は、先にも述べたとおり、ある程度厚さの厚い金属膜からなり、ヒートシンクの役割を果たしている。これに対し、反射層にSiを用いたり、厚さを薄くすると、このヒートシンクの役割を十分に果たせなくなり、熱が逃げにくくなる。その結果、蓄熱構造となり、繰り返し特性等の劣化を招く。

そこで、上記吸収率の比Ac/Aaには、自ずと許容範囲(上限)が決まってくるが、この許容範囲は記録再生光の波長によっても異なり、例えば、現状の波長域(630nm~650nm)では、上

記吸収率の比Ac/Aaを2. 0以下にすることが好ましい。

ところで、上記結晶状態にあるときの吸収率Acは、記録再生用レーザの波長に対し、記録層が結晶状態にあるときの記録層における吸収率である。同様に、アモルファス状態にあるときの吸収率Aaは、記録層がアモルファス状態にあるときの記録層における吸収率である。

これらの値は、多層構造においては直接測定することはできない。 多層膜による多重干渉の結果、記録層に吸収される光強度を計算し、 これを入射光強度で割る必要がある。

そこで、本発明においては、吸収率Acや吸収率Aaを次のように定義する。

先ず、図4に示すような多層膜(m層)を考えた場合、ディスクの反射率R、ディスクの透過率T、ディスクの吸収率A、 1_2 層(例えば記録層)における吸収率 A_{12} 、 1_{m-1} 層(例えば反射層)における吸収率 A_{1m-1} は、下記のように定義する。

ただし、ここでは垂直入射(斜め入射成分は無視)のみと仮定し、また各界面は平滑(グルーブ等の凹凸の影響は無視)と仮定する。また、多層膜での多重干渉のみを考えることとし、基準となる入射光強度 I は、実際の入射光強度 I x から最表面での反射光強度 I y を差し引いた値とする。

ディスクの反射率R:100×Ir/I(%)

ディスクの透過率T:100×It/I(%)

ディスクの吸収率A:100×(I-Ir-It)(%)

12層(例えば記録層)における吸収率A12:100×I12/I(%)

1 m-1 層 (例えば反射層) における吸収率 A 1 m-1: 100×I
1 m-1/I(%)

ただし、I r は多層膜から反射される反射光強度、I t は多層膜を透過する透過光強度であり、 I_{12} は I_{2} 層(例えば記録層)に吸収される光強度、 I_{1m-1} は I_{m-1} 層(例えば反射層)に吸収される光強度である。

上記吸収率A c や吸収率A a は、多層膜による多重干渉の結果、 記録層 (結晶状態あるいはアモルファス状態) に吸収される光強度 を多重膜への入射光強度 I で割った値である。

このような多重干渉の計算は、レーザ波長、各層の膜厚、複素屈 折率 (n-ik) が分かれば特性マトリクスを導入することにより 可能である。

かかる多重干渉の計算方法に関する文献は多数出版されており、例えば培風館発行、鶴田匡夫著、「応用光学 I」(1-2-2章: 光の強度)、「応用光学 II」(4-3-2章:多層膜)や、共立出版発行、藤原史郎編、光学技術シリーズ II「光学薄膜」(第3章: 多層膜と四端子回路)等を挙げることができる。

これらの計算を行うアルゴリズムは公知のものであり、これらを 用いることにより容易に算出可能である。なお、本明細書中、何々

のみ (単層) でのと言ったときは、上記m=1の場合を指す。 次に、結晶化促進層3,4の働きについて述べる。

一般に、アモルファスの結晶化は、結晶核生成と結晶成長の二段階に進行する。ここで、結晶核生成がアモルファス相内部のすべての場所でランダムに起こると仮定すると核生成速度 I は、図 5 に示すように、温度の上昇と共に大きくなり、ガラス転移点 T g より少し上の温度で最大値に達し、それ以上の温度では急激に小さくなる。他方成長速度 U はより融点 T m に近い温度で最大値に達する。

光ディスクのアモルファスマークの場合は、上記の仮定と異なり 記録材料層3が二つの表面を有するため、核生成が記録材料層3と それを挟む層との界面で起こりやすい。この場合は界面の化学的あ るいは物理的性質が核発生の頻度に大きく影響を与えることが知ら れている。

従って、結晶化速度を制御するためには、記録層 2 を挟む界面の 状態を制御することにより、結晶核の生成頻度をコントロールする ことが有効である。

そこで、本発明では、記録層 2 に接して結晶化促進層 3 , 4 (いずれか一方のみでもよい)を設け、上記結晶核の生成頻度をコントロールしている。すなわち、記録層 2 に接した結晶化促進層 3 , 4 により、結晶核の生成が促進され結晶化速度を高めることが可能となる。このことが、高転送レートの条件においても十分なオーバライト消去比が得られ、良好なジッタ値を得ることにつながる。

なお、上記結晶化促進層 3 , 4 は誘電体層の働きを兼ねた同一の ものであっても構わない。例えば、通常の誘電体層に Z n S - S i O 2 (特にモル比約 4 : 1)を用い、記録層 2 と接する面に結晶化 を促進する層を別に設けても良いし、誘電体そのものに結晶化を促進する材料を用いてもよい。つまり、記録層2に接して以下に示す結晶化を促進する材料よりなる結晶化促進層が接してさえいれば、誘電体層の有無、あるいは誘電体層に用いる材料の種類は問わない。また、結晶化促進層は記録層2の少なくとも一方の面に接していれば、結晶化促進層を有しない場合と比べて記録層2の結晶化速度が上がることがわかっている。ただし、記録層2の両側の面に接して設けた場合に、より大きな結晶化促進効果が得られる。

結晶化を促進する材料としては、従来より光記録媒体に誘電体と して用いられている材料(記録再生用レーザーの波長に対して消衰 係数kの値が0.3以下)のうち硫化物を除くものがいずれも機能 することがわかっている。例えば、Al、Si、Ta、Ti、Zr、 Nb、Mg、B、Zn、Pb、Ca、La、Ge等の金属および半 金属等の元素の窒化物、酸化物、炭化物 フッ化物、窒酸化物、窒 炭化物、酸炭化物等からなる層およびこれらを主成分とする層であ り、例示するならば、AlNx(0.5≦x≦1)、特にAlN、A $1_2 O_{3-x}$ (0 ≤ x ≤ 1)、特にA $1_2 O_3$ 、S $i_3 N_{4-x}$ (0 ≤ x ≤ 1)、 特にSi3N4、SiOx(1≤x≦2)、特にSiO2、SiO、M gO、Y2O3、MgAl2O4、TiOx(1≦x≦2)、特にTiO 2、BaTiO3、StTiO3、Ta2O5-x(0≤x≤1)、特にT a₂O₅, GeO_x ($1 \le x \le 2$), SiC, Ge-N, Ge-N-O, Si-N-O、CaF2、LaF、MgF2、NaF、ThF4等から なる層及びこれらを主成分とする層が結晶化促進の機能を有する。 あるいはこれらの混合物、例えばA1N−SiО₂からなる層も同様 に結晶化を促進する機能を有する。

しかしながら、これらの材料は、全ての結晶化促進機能が十分であるとは限らない等、厳しい条件では十分良好な信号特性を得ることができない。

したがって、これらの結晶化を促進する機能を有する材料の中で、特にSi-C, Si-C-O, Si-C-H, Si-C-H-O, Si-N, Si-N-O, Si-N-H, Si-N-H-O, Si-N-H-O, Si-N-H-O, Si-C-N-H-O, Si

例えば、Si-C、 Si_3N_4 、 SiO_2 、AlN、 Al_2O_3 等、あるいはこれらを主成分とし酸素や水素、窒素等の元素を導入した材料等が挙げられる。

これらは、本発明の特徴である吸収率制御(A c / A a ≥ 0.9)との組み合わせにおいて、結晶化促進効果が大きく、本発明の実施例に示したようにいずれも大きなジッタ値低減効果が得られ、且つ繰り返しオーバライト耐久性の向上も確認された。代表的な実施例で示した構成に対しては、特にSiCを主成分としOまたはHが導入された材料が良好であった。更に、クロスライトやマーク保存安定性等の特性においても良好な特性が得られた。一方、これらのいずれも記録層との界面における剥離や合金化が起こらず光吸収能も小さいことから記録層に接する材料として優れていた。以上が上に挙げた結晶化を促進する材料を特に好ましいとした理由である。

なお、結晶化促進層の膜厚については特に規定しないが、均一な膜を形成するするためには1nm以上であることが望ましい。また、例えば代表的実施例で示した構成に対しては2nm以上でジッター

値低減効果があった。

上記結晶化促進層の製造法は特に限定されない。以下に例を挙げる。

先ず、SiCは、例えばSiCターゲットをArガスを用いてR Fスパッタリング法により成膜すれば形成することができる。

 Si_3N_4 は、例えば、Siターゲットを $Ar-N_2$ ガスを用いて 反応性スパッタリング法により成膜すれば形成することができる。

 SiO_2 は、例えば、 SiO_2 ターゲットをArガスを用いてRFスパッタリング法により成膜すれば形成することができる。

A 1 Nは、例えば、A 1ターゲットを $A r - N_2$ ガスを用いて反応性スパッタリング法により成膜すれば形成することができる。

 $A 1 {}_2 O {}_3$ は、例えば、 $A 1 ターゲットを<math>A r - O {}_2$ ガスを用いて 反応性スパッタリング法により成膜すれば形成することができる。

Si-C-H-Oは、例えば、SiCターゲットを H_2O (例えば300ppm) を含むArガスを用いてRFスパッタリング法により成膜すれば形成することができる。

上記結晶化促成層 3 , 4 を設けることにより、結晶核の生成が促進され、結晶化のスピードを高めることができる。これは、ダイレクトオーバーライトにおいて非常に有利である。

ただし、結晶化速度があまり大きすぎると、形成された記録マーク (アモルファスマーク) の保存安定性を損ねることにつながる。また、逆に結晶化速度が小さすぎても結晶化促進層 3 , 4 の効果が期待できない。これらに鑑み、結晶化速度は適度にコントロールする必要がある。

以上が本発明を適用した光ディスクの基本構成であるが、層構成

は任意に変更することが可能である。

図6は、反射層5を形成した例であり、この場合、基板1上に反射層5,記録層2の順に形成されている。

したがって、記録層2側から記録再生レーザを照射して記録再生を行う。この場合、記録層2上には、光透過保護層を形成しておくことが好ましい。

この光透過保護層を形成した例を図7に示す。この例では、基板 1上に反射層5、記録層2、光透過保護層6が順次形成され、さら に、記録層2の両面に接して結晶化促進層3,4が形成されている。

したがって、この光ディスクでは、光透過保護層 6 側から記録再 生光が照射され、記録層 2 に対する記録・再生が行われる。

勿論、これらに限らず、透明基板 1 上に記録層 2 、反射層 5 の順で成膜し、透明基板 1 側から記録再生を行うような構成としてもよい。しかしながら、厚さの薄い光透過保護層 4 側から記録再生を行えばスキューマージンを確保しながら対物レンズの開口数を大きくして高記録密度を実現できるので、本発明を適用することによる効果が顕著である。これは、記録スポットの微細化により、光ディスク上の一点の温度が短時間に変化するため、線速の上昇と同様にダイレクトオーバーライトがより一層難しくなるからである。

あるいは、図8に示すように、記録層を第1の記録層2Aと第2の記録層2Bとすることも可能である。さらには、反射層を第1の反射層5Aと第2の反射層5Bの2層膜とすることも可能である。記録層や反射層を2層以上の多層構造とすることにより、光学設計の自由度が増す。なお、反射層を2層以上の異なる層(材料、組成、複素屈折率のいずれかが異なる。)で構成する場合、反射層間の任

意の位置に誘電体層を挿入してもよい。挿入する誘電体層の層数も任意である。

さらには、例えば、図9に示すように、光透過保護層6と記録層2の間、記録層2と反射層5の間、あるいは反射層5と透明基板1の間に誘電体層7(7C,7B,7A)を配することも可能である。誘電体層を配するのは、これらの間の1カ所以上である。図9では、全ての間に誘電体層7を配した例を示してある。

これら誘電体層7を配し、その膜厚を調整することにより、光学特性を制御することが可能となり、上記吸収率制御が容易になる。

なお、それぞれの誘電体層 7 を連続する 2 層以上の多層膜とする ことも可能である。

また、図10に示すように、記録層2よりも記録再生光照射側に 光吸収制御層8を設け、これにより吸収率を制御するようにしても よい。この場合にも、光吸収制御層8と光透過保護層6の間や、光 吸収制御層8と記録層2の間を含めた任意の位置に誘電体層7(7 D,7C,7B,7A)を挿入することが可能である。

この光吸収制御層 8 も 2 層以上の異なる層(材料、組成、複素屈 折率のいずれかが異なる。)で構成してもよく、この場合、各光吸 収制御層間の任意の位置に誘電体層を挿入してもよい。挿入する誘 電体層の層数も任意である。

これら構成の中で、好ましい構成としては、基板/第1の誘電体層/反射層/第2の誘電体層/第1の結晶化促進材料/記録層/第2の結晶化促進材料/第3の誘電体層/光透過保護層なる構成を挙げることができる。

この場合、上記基板の厚さを1.0~1.2mm、第1の誘電体

層の厚さを200nm以下、反射層の厚さを20~70nm、第2の誘電体層の厚さを5~60nm、第1の結晶化促進材料の厚さを2~20nm、記録層の厚さを5~25nm、第2の結晶化促進材料の厚さを2~20nm、第3の誘電体層の厚さを40~100nm、光透過保護層の厚さを0.05~0.15mmとすることが好ましい。

特に、記録再生用レーザ光の波長を $630\sim650$ nmとしたときには、基板の厚さを $1.0\sim1.2$ mm、第1 の誘電体層の厚さを $100\sim150$ nm以下、反射層の厚さを $30\sim50$ nm、第2 の誘電体層の厚さを $10\sim30$ nm、第1 の結晶化促進材料の厚さを $2\sim10$ nm、記録層の厚さを $5\sim25$ nm、第2 の結晶化促進材料の厚さを $2\sim10$ nm、第3 の誘電体層の厚さを $40\sim80$ nm、光透過保護層の厚さを $0.05\sim0.15$ mmとすることが好ましい。

上述の構成の光ディスクにおいて、基板1に用いる材料としては、ポリカーボネイト、アクリル系樹脂等のプラスチック材料がコスト等の点で優れているが、ガラスを用いることもできる。作製法には射出成型法 (インジェクション法) や紫外線硬化樹脂を使うフォトポリマー法 (2 P法) を用いることができる。これ以外にも所望の形状 (例えば、厚さ1.1 mm、直径120 mmのディスク形状)と光学的に十分な基板表面の平滑性が得られる方法であれば良い。

基板の厚さは特に限定されないが、特に 0.3 mm以上 1.3 mm以下であると好ましい。基板の厚さが 0.3 mmより薄いとディスクの強度が下がったり反りやすくなったりする。逆に 1.3 mmより厚いとディスクの厚みが CDや DVDの 1.2 mmより厚くな

るので、これら全てに対応する駆動装置を商品化するときに同じディスクトレイを共用できなくなる可能性がある。

また、記録再生のためのレーザーが光透過保護層から入射する場合においては、基板の材料を金属等の非透明材料としてもよい。一方、基板側から入射する場合は、記録再生を行うレーザーの波長に対して吸収能を殆ど有しない材料を用いる。いずれにしろ、基板の種類は任意である。

なお、基板側から記録再生光を入射する場合は、基板と光透過保護層の間に設置した層の形成順序を光透過保護層側から記録再生光を入射する場合の形成順序とは逆にする。つまり、例えばCD(基板厚:1.2mm)やDVD(基板厚:0.6mm)の構造に本発明の技術を適用することも可能である。

また、記録多層膜が形成される側の面には凹凸の溝トラックが形成されていてもよい。この溝を案内としてレーザービームがディスク上の任意の位置へと移動できる。溝形状はスパイラル状、同心円状、ピット列等、各種の形状が適用可能である。

上記光透過保護層は、記録再生を行うレーザーの波長に対して吸収能を有しない材料からなることが好ましく、具体的には透過率は90%以上の材料とする。かつ光透過保護層の厚さは0.3mm以下とすることが好ましい。特に、厚さを $3\mu m \sim 177\mu m$ とし、高い開口数NA(例えば0.85)と組み合わせることで、これまでにない高密度記録を実現することができる。

また、光透過保護層の表面上にゴミが付着したり、キズがついたりすることを防止する目的で、有機系あるいは無機系の材料からなる保護膜を形成してもよい。この場合も記録再生を行うレーザーの

波長に対して吸収能を殆ど有しない材料が望ましい。

上述の光透過保護層側から記録再生を行う光ディスクの作製法と しては、大きく分けて以下の二つの方法を用いることができる。

第一の方法は、案内溝が形成された基板上に多層膜を積層し、最 後に平滑な光透過保護層を形成する方法である。

第二の方法は、案内溝が形成された光透過保護層上に多層膜を積層し、最後に平滑な基板を形成する方法である。

ただし、光透過保護層上に凹凸を形成する工程あるいは多層膜を 成膜する工程は必ずしも容易ではないので、量産等を考えた場合に は第一の方法を用いる方が有利である。

第一の方法を用いる場合の作製方法は、光透過保護層の形成方法としては、例えば、厚さ 0.3 mm以下のポリカーボネイト、アクリル系樹脂等のプラスチック材料からなる光学的に十分平滑な光透過性のシート(フィルム)を紫外線硬化樹脂を接着剤(例えば 5~15 μ mの厚さで)とし紫外線照射により貼合わせる方法を用いることができる。また、例えば、紫外線硬化樹脂をスピンコーター等で 0.3 mm以下の所望の厚さになるように塗布した後、紫外線照射する方法を用いてもよい。

光透過保護層は、これ以外にも透過率90%以上、且つ厚さは0.3 mm以下の条件を満たせばいかなる構成・作製も可能である。また、光透過保護層に凹凸の溝トラックを形成してもよい。厚さ0.3 mm以下の光透過保護層に凹凸の溝トラックを形成する方法としては、射出成型(インジェクション)法、フォトポリマー法(2P法)、圧着・加圧により凹凸の転写する方法等を用いることができる。

上記各構成の光ディスクにおいて、記録層 2 は、相変化材料により形成される。すなわち、レーザービームの照射を受けて可逆的な状態変化を生じる材料である。特に、アモルファス状態と結晶状態の可逆的相変化を生じるものが好ましく、カルコゲン化合物あるいは単体のカルコゲン等、公知のものがいずれも使用可能である。

例示するならば、Te, Se, Ge-Sb-Te, Ge-Te, Sb-Te, In-Sb-Te, Ag-In-Sb-Te, Au-In-Sb-Te, Ge-Sb-Te-Pd, Ge-Sb-Te-Se, In-Sb-Se, Bi-Te-Pd, Ge-Sb-Te-Se, In-Sb-Se, Bi-Te, Bi-Se, Sb-Se, Sb-Te, Ge-Sb-Te-Bi, Ge-Sb-Te-Co, Ge-Sb-Te-Auを含む系、あるいはこれらの系に窒素、酸素等のガス添加物を導入した系等を挙げることができる。これらのうち、特に好適なのはGe-Sb-Te系を主成分とするものである。これに任意の元素例えばSbやPdを添加したり、あるいは窒素や酸素等のガス元素を添加したりしたものも好適である。

さらに、Ge-Sb-Te系を用いる場合、その組成を $Ge_xSb_yTe_z$ (但し、式中のx, y, zは各元素の原子比を表す。) なる組成式で表したときに、 $17 \le x \le 25$, $17 \le y \le 25$, $45 \le z \le 65$ となる組成範囲である場合に良好な特性が得られる。

これらの記録層は、レーザービームの強弱により、アモルファス 状態と結晶状態の間を可逆的に相変化させることができる。この状態変化による反射率等の光学的変化を利用して、記録、再生、消去、 オーバーライト等の動作を行うことが可能になる。一般的には、成 膜後、一旦結晶化(一般に初期化と呼ぶ)し、記録再生等を行う。

なお、記録層は連続する2層以上の異なる層(材料、組成、複素

屈折率のいずれかが異なる) で構成してもよい。

反射層は、記録再生用レーザの波長に対して反射能を有し、熱伝導率が0.0004 [J/cm・K・s] ~4.5 [J/cm・K・s] なる値を有する金属元素、半金属元素、半導体およびそれらの化合物または混合物からなることが好ましい。基本的には従来の光ディスクに用いられてきたいずれの反射膜も適用することができる。

例示するならば、A1, Ag, Au, Ni, Cr, Ti, Pd, Co, Si, Ta, W, Mo, Ge等の単体、あるいはこれらを主成分とする合金を用いることができる。このうち特にA1系、Ag 系、Au系、Si系、Ge系の材料が実用性の面から好ましい。合金としては、例えばA1-Ti, A1-Cr, A1-Co, A1-Mg-Si, Ag-Pd-Cu, Ag-Pd-Ti, Si-B等が挙げられる。これらの材料を光学特性および熱特性を考慮し設定する。一般的には材料の膜厚を光が透過しない程度の厚さ(例えば50nm以上)に設定すると、反射率が高くなりまた熱が逃げやすくなる。特にA1系やAg系材料は短波長領域においても高反射率(例えば $\lambda=400$ nmのとき80%以上)を有するので好適である。

本明細書では、吸収率制御(Ac/Aa≥0.9)を実現するための一例として、光透過保護層側から入射したレーザビームの一部が反射層を透過する構成を適用している(この場合に用いる反射層を特に透過型反射層と呼ぶことにする)。また、別の例として後述するように光透過保護層と結晶化促進層を有する記録層との間の任意の位置に光吸収制御層なる層を設定した構成を適用している。

前者の構成(透過型反射層使用)では、反射層に適用される材料及び構成がより狭い範囲に限定される。後者の構成(光吸収制御層使用)およびその他の構成(誘電体層を多層にした構成等)においては、反射層は、前述の条件(記録再生用レーザの波長に対して反射能を有し、熱伝導率が0.0004[J/cm・K・s]~4.5[J/cm・K・s]なる値を有する金属元素、半金属元素、半導体およびそれらの化合物または混合物からなることを特徴とする)を満たしていれば如何なるものであってもよい。

透過型反射層は、反射層の定義(記録再生用レーザの波長に対し て反射能を有し、熱伝導率が0.0004 [J/cm・K・s]~ 4.5 [J/cm・K・s] なる値を有する金属元素、半金属元素、 半導体およびそれらの化合物または混合物からなることを特徴とす る)を満たすものの中で、特に、記録再生用レーザの波長に対して、 反射層のみ(単層)での透過率が10%以上またはこの反射層を適 用したディスクの透過率が1%以上であることが好ましい。透過率 がこれらの値より低い場合は、顕著な吸収率制御効果が得られない。 例示するならば、Si、Au、Geの単体、あるいはこれらを主成 分とする化合物あるいは混合物を用いることができる。例えば、波 長630nm~650nmのレーザに対してSiを用いた場合、S iの膜厚を20~70nm、特に30~50nm付近に設定した場 合に良好な特性が得られる。また、波長640nmのレーザに対し てAuを用いた場合、Auの膜厚を5~20nm近傍に設定した場 合に良好な特性が得られる。その他、Al, Ag, Ni, Cr, T i, Pd, Co, Ta, W, Mo等も厚さを例えば10nm以下と 薄くすることにより適用可能であるが、SiやGeは厚さを20 n

m以上としても透過率の条件を満たす特徴がある。また、例えばAu等上記に示した金属あるいは半金属と誘電体の混合物とした場合は、例えばAu単体のみの場合(5~20nm近傍)に比べて透過率が高まるので膜厚を厚くする設計も可能となり膜厚設定の自由度が広がる。混合比率は、光学定数と熱伝導率を設計因子として適宜調整すればよい。この場合の誘電体としては、任意のもの(後述の誘電体層の説明を参照。)を用いることができる。例えば、透過型反射層をAu, Al, Ag, Si, Geのいずれかを主成分とするとする材料とZnS-SiO2混合体(特にモル比約4:1)との混合物で構成することができる。

なお、反射層は2層以上の異なる層(材料、組成、複素屈折率のいずれかが異なる。)で構成してもよい。これらの層は連続してもよいし、間に誘電体層が介在されてもよい。

上記誘電体層 7 に用いる材料としては、記録再生用レーザーの波長に対して吸収能のないものが望ましく、具体的には消衰係数 k の値が 0 . 3 以下である材料が好ましい。かかる材料としては、例えば Z n S - S i O 2 混合体(特にモル比約 4 : 1)を挙げることができる。ただし、Z n S - S i O 2 混合体以外にも従来より光記録媒体に用いられている材料がいずれも誘電体層に適用可能である。

例えば、Al、Si、Ta、Ti、Zr、Nb、Mg、B、Zn、Pb、Ca、La、Ge等の金属および半金属等の元素の窒化物、酸化物、炭化物、フッ化物、硫化物、窒酸化物、窒炭化物、酸炭化物等からなる層およびこれらを主成分とする層を用いることができる。具体的には、AlN×(0.5 \le x \le 1)、特にAlN、Al2O3~×(0 \le x \le 1)、特にAl2O3、Si3N4-×(0 \le x \le 1)、

特に Si_3N_4 、 SiO_x ($1 \le x \le 2$)、特に SiO_2 、 SiO_x M gO_x Y $_2O_3$ 、 M gAl_2O_4 、 TiO_x ($1 \le x \le 2$)、特に TiO_2 、 B $_2O_3$ 、 S $_3$ T $_3$ S $_4$ T $_3$ T $_3$ C $_5$ S $_4$ C $_5$ S $_5$ C $_5$

なお、誘電体層は連続する2層以上の異なる層(材料、組成、複素屈折率のいずれかが異なる)で構成してもよい。

やすくなる。また、多層誘電体の位置は図示したいずれの位置でも 構わないが、特に光透過保護層と記録層の間に設定する場合に光学 的効果が大きいので有効である。

前述の反射層の項で説明したように、本明細書では吸収率制御 (Ac/Aa≧0.9)を実現するための一例として、光透過保護 層と結晶化促進層を有する記録層との間の任意の位置に光吸収制御 層なる層を設定した構成を適用している。光吸収制御層は、記録再 生用レーザの波長に対して吸収能を有し、且つ光吸収制御層のみ (単層) での透過率が3%以上の金属元素、半金属元素、半導体お よびそれらの化合物または混合物からなることを特徴とする。特に 光吸収制御層のみ(単層)での吸収率が3%以上で、且つ光吸収制 御層のみ(単層)での透過率が20%以上である場合に吸収率制御 の効果が高くなる。単層での透過率が3%より低い場合は記録およ び消去感度が悪くなってしまう。光吸収制御層には、A1,Ag, Au, Ni, Cr, Ti, Pd, Co, Si, Ta, W, Mo, G e等の単体、あるいはこれらを主成分とする合金を用いることがで きる。このうち特にAu、Al、Ag、Si、Geの単体、あるい はいずれかを主成分とする化合物または混合物が実用性の面から好 ましい。Au、A1、Agを用いる場合は膜厚を3~30nmにす ることが光学的に好ましい。

例えば波長 640 n m の赤色レーザーに対して A u や S i を用いる場合、 A u の 膜厚を $3\sim30$ n m に、 S i の 膜厚を $3\sim50$ n m に設定すればよい。

その他の材料、例えばN i, C r, T i, P d, C o, T a, W, M o 等も厚さを例えば 1 5 n m以下とすることにより適用可能であ

る。また、例えばAu等上記に示した金属あるいは半金属と誘電体との混合物とした場合は、例えばAu単体のみの場合に比べて透過率が高まるので膜厚を厚くする設計も可能となり膜厚設定の自由度が広がる。この場合の混合比率は、光学定数と熱伝導率を設計因子として適宜調整すればよい。この場合の誘電体としては、任意のもの(誘電体層の説明を参照。)を用いることができる。

例えば、光吸収制御層をAu, Al, Ag, Si, $Geonvずれかを主成分とする材料と<math>ZnS-SiO_2$ 混合体(特にモル比約4:1)との混合物で構成することができる。

なお、吸収制御層は連続する2層以上の異なる層(材料、組成、 複素屈折率のいずれかが異なる)で構成してもよい。これらの層は 連続してもよいし、間に誘電体層が介在されてもよい。

本発明の光記録媒体において、記録再生用レーザの波長は任意である。例えば、波長630~650nmの赤色レーザを用いて記録再生を行ってもよいし、波長380nm~420nmの青紫色レーザを用いて記録再生を行ってもよい。この場合、用いる記録再生用レーザの波長に応じて上記膜設計が必要であることは言うまでもない。

また、本発明は、チャンネルクロックが60MHz以上の、大容量、高転送レートのシステムに適用した場合に効果が大きい。逆に言えば、チャンネルクロックが60MHz以上のシステムにおいては、本発明の技術が必要となる。...

次に、本発明を適用した具体的な実施例について、実験結果に基 づいて説明する。

代表的実施例 (実施例1)

本発明の代表的な実施例として、図11に示す構成の光ディスクを作製した。この光ディスクは、透明基板11上に第1の誘電体層12,透過型反射層13,第2の誘電体層14,第1の結晶化促進層15,記録層16,第2の結晶化促進層17,第3の誘電体層18,光透過保護層19を積層形成してなるものである。各層に使用した材料、厚さは下記の通りである。

透明基板 11 : ポリカーボネート基板

(厚さ1.2mm)

グルーブ付き

透過型反射層 1 3 : Si (厚さ40nm)

記録層 1 6 : Ge₂Sb₂Te₅ (厚さ15nm)

光透過保護層19 : ポリカーボネイト製シート

(厚さ0.1mm)

結晶化促進層 15, 17: Si-C-H-O (厚さ4nm)

第1の誘電体層12 : ZnS-SiO2 (厚さ150nm)

第2の誘電体層14 : ZnS-SiO2 (厚さ20nm)

第3の誘電体層18 : ZnS-SiO2 (厚さ60nm)

【表1】RBS法によるSi-C-H-O膜の組成分析値(原子%)

Н	С	0	Si	
26.0	30.0	18.0	26.0	

以下、この光ディスクをAQCMと称する。このAQCMが実施例1に相当する。

比較のために、結晶化促進のみのサンプル(QCMと称する。)、 吸収率制御のみのサンプル(ACMと称する。)及び従来構成のサ ンプルも作成した。AQCM、QCM、ACMの構成を図12に比 較して示す。

QCMの膜構成

ポリカーボネート基板 (1.2mm) / Al合金 (100nm) / ZnS-SiO₂ (10nm) / Si-C-H-O (4nm) / Ge₂Sb₂Te₅ (28nm) / Si-C-H-O (4nm) / ZnS-SiO₂ (85nm) / ポリカーボネート製シート (0.1mm) ACMの膜構成

ポリカーボネート基板 (1.2mm) / ZnS-SiO₂ (150nm) / Si (40nm) / ZnS-SiO₂ (20nm) / Ge₂ Sb₂Te₅ (15nm) / ZnS-SiO₂ (60nm) /ポリカーボネート製シート (0.1mm)

従来構成

ポリカーボネート基板 (1.2 mm) / Al合金 (100 nm) / ZnS-SiO₂ (17 nm) / Ge₂Sb₂Te₅ (20 nm) / ZnS-SiO₂ (95 nm) /ポリカーボネート製シート (0.1 mm)

これら各サンプルの波長640nmに対する光学特性(計算値) を表2に示す。なお、計算に用いた各材料の複素屈折率(n-ik) (n:屈折率、k:消衰係数)(実測値)は下記の通りである。

ポリカーボネイト基板 : n = 1.58

ポリカーボネイト製シート : n = 1.58

 $Z n S - S i O_2$: n = 2 . 1 3

Si - C - H - O : n = 1.9

Ge₂Sb₂Te₅(結晶状態) : n=3.72

k = 3.52

 $Ge_2Sb_2Te_5$ (アモルファス状態) : n=3.70

k = 1.73

Si : n = 3.86

k = 0.34

A l 合金 : n = 1. 3 5

k = 6.30

Au (他の実施例で使用) : n=0.19

k = 3.50

【表2】

	記録層の吸収率	記録層の吸収率	Ac/Aa	ディスク反射率	ディスク反射率	ディスク透過率	ディスク透過率	位相差
	(crystal)	(amorphous)		(c): Rc	(a): Ra	(c): Tc	(a): Ta	(a-c)
	: Ac	: Aa						: △ ø
AQCM	64.4%	55.7%	1.16	14.3%	3.6% ·	15.0%	28.8%	-0.22 π
								(rad.)
QCM	74.3%	91.2%	0.82	23.8%	2.5%	0.00003%	0.0001%	-0.10 π
								(rad.)
ACM	60.2%	50.8%	1.18	16.0%	4.5%	16.8%	31.5%	-0.16 π
//								(rad.)
従来構成	75.2%	86.7%	0.87	21.8%	5.0%	0.00005%	0.0001%	-0.26 π
(低速用)								(rad.)

これらサンプルについて、記録再生特性を調べた。測定したのは、 下記の項目である。

評価項目

- (1) ダイレクトオーバライト (DOW) 回数によるジッター値の 変化
- (2) クロスライト測定 (メイントラックに 1000回DOWしておき、その両隣のトラックを多数回DOW)
- (3) 1000回DOWしたマークを90℃の恒温槽(窒素雰囲気) 内に保存したときのジッター値と保存時間の関係
- (4) 1000回DOWしたマークを繰り返し再生した場合のジッタ値が上昇開始する再生回数と再生パワーの関係
- (5) 記録時のチャンネルクロックと1000回DOW後のジッタ 値の関係

上記評価項目の測定に際しての評価条件は、下記の通りである。

評価条件

- ・レーザー波長:640nm(半導体レーザー)
- 対物レンズ(2群レンズ)のNA:0.85
- ·線速:9.24m/s
- (1、7)変調
- ・チャンネルクロック:66MHz(ユーザー転送レート:約35Mbps)
- ・記録パルス:櫛型パルス(図13参照:図は5Tパルスの例である。n・Tパルスは、n-1個のパルスからなる。また、P c \leq P 1 < P p r o o o o
- ・記録消去パワー: Pp = 6.5 mW P1 = 2.5 mW Pc = 1 mW
- ・再生パワー : Pr=0.5mW
- ·線密度: 0. 21 μm/bit
- ・トラックピッチ: 0. 45μm (ランド・グルーブ記録)
- ・ランド、グルーブの定義:記録再生光に対して凹側がランド、凸 側がグルーブ

(データは、特に表記していない場合はグル

ーブの場合)

比較例についても同様としたが、記録パワー、記録パルスについては各々最適化した。

評価結果を表3及び図14~図17に示す。

なお、耐久性は、10000回DOW後のジッタ値が13%以下の場合を○、13%より大きい場合を×とした。

クロスライト特性は、メイントラックに1000回DOWしておき、その両隣のトラックを1000回DOWした後 のメイントラックのジッタ値の上昇値が1%以下の場合を〇、2%以上を×、その間をΔとした。

マークの保存安定性は、1000回DOWしたマークを90 \mathbb{C} の恒温槽(窒素雰囲気)内に100時間保存したときのジッタ値の上昇値が3%以下の場合を \mathbb{O} 、3%より大きい場合を \times とした。

繰り返し再生特性は、1000回DOWしたマークを再生パワー 0.5mWで繰り返し再生した場合のジッタ値が上 昇開始する再 生回数が10000回以上の場合を〇、1000回以下の場合を×、 その間を△とした。

最適チャンネルクロックは、記録時のチャンネルクロックと1000回DOW後のジッタ値の関係を測定し、ジッタ値が11%以下になるチャンネルクロック範囲のおおよその中心範囲とした。

【表3】

	1000 🛭 DOW	耐久性	クロスライ	マークの	繰り返し	最適チャン
	後ジッタ値	pus y 2 1	ト特性	保存安定性	再生特性	ネルクロック
AQCM		0	0	0	O (Aa FIFBE	66 ~ 90MHz
7 6 0 10	0.5 %	_			特に良好)	·
QCM	8.0%	0	Δ	×	×	30 ∼ 60MHz
ACM	9.7%	×	0	0	0	30 ∼ 45MHz
従来構成		DOW 不可	△ (30MHz	O(30MHz	△ (30MHz	20 ~ 35MHz
(低速用)	(60MHz)	(60MHz)	で実験)	で実験)	で実験)	

これらの評価結果より、この代表的実施例AQCMの優位性は明らかである。

例えば、QCMの長所である高速オーバライト特性(低ジッタ、 高耐久性)を更に上回る高速対応を実現することができた。これは、 高速化や線密度向上に繋がる。

また、QCMの短所であるクロスライト特性及び繰り返し再生特性を吸収率を制御(Ac/Aa≥0.9)することにより抑制することができ、トラック密度を向上することができることがわかった。さらに、QCMと同じ結晶化促進層を用いたにもかかわらず十分なマークの保存安定性を実現することができ、高信頼性を確保することができた。これは、記録時にアモルファスマーク中に生じる結晶核の数がQCMに比べてAQCMでは少ないためと推測される。アモルファス状態での吸収率Aaに関する検討

代表的実施例(AQCM)と同様の構成の光ディスクについて、 記録層のアモルファス状態での吸収率Aaが記録再生特性に及ぼす 影響について調べた。

AQCMと同様の膜構成とし、膜厚を表4に示すように変え、サンプル(i)~サンプル(iv)を作成した。なお、表4には、各サンプルにおけるアモルファス状態での吸収率Aaの計算値も併せて示す。

【表4】

	ZnS-SiO ₂	Si	7nS-SiO2	Si-C-H-O	Ge2Sb2Te3	Si-C-H-O	ZnS-SiO2	Aa
	(nm)	(nm)	(nm)	(nm)	(nm)	(nm)	(nm)	
(i)	75	30	12	4	14	4	62	36.9%
(ii)	105	38	19	4	14	4	61	42.8%
(iii)	150	40	20	4	15	4	60	55.7%
(iv)	160	60	20	4	15	4	60	63.0%

これらサンプルについて、再生パワーとジッター値が上昇を始める再生回数について、測定を行った。結果を図18に示す。

なお、ジッター値が上昇を始める再生回数は、例えば図19に示すように再生回数に伴うジッター値の変動を測定し、各再生パワーにおいてジッター値が急激に上昇し始める変曲点より決定した。

その結果、AQCMの中でも特にAa≦60%の範囲内でAaを低減した場合に繰り返し再生特性が改善することが実証された。これにより、さらなる高信頼性を得ることができ、またレーザパワー低下によるレーザノイズの増大やサーボ用光量の減少を抑制できるのでドライブ設計の自由度が増す効果もある。

結晶化促進層の厚さに関する検討

代表的実施例と同様の構成において、結晶化促進層であるSi-C-H-Oの厚さを変え、1000回オーバーライト後のジッター 値を測定した。結果を図20に示す。

この図20から明らかなように、結晶化促進層の厚さが2nm以上であればジッター値低減効果があり、4nmで効果がほぼ飽和している。この結果より、先の代表的実施例においては、結晶化促進層の厚さを4nmに設定した。

結晶化促進層の材料に関する検討

先ず、結晶化促進層の材料として、SiC及びSi-C-H-Oを選び、記録再生特性を評価した。

使用したSiCは、 $Si_{50}C_{50}$ である。Si-C-H-Oの組成は、先の表1に示す通りである。

作成した光ディスクの膜構成は、先の代表的実施例のAQCMと同様である。

これら光ディスクについて、チャンネルクロック $6.6\,\mathrm{MHz}$ (線速 $9.2\,\mathrm{4\,m/\psi}$) でのダイレクトオーバライト (DOW) 回数によるジッター値の変化 (図 $2\,\mathrm{1}$) 及び、チャンネルクロック $7.6\,\mathrm{MHz}$ (線速 $1\,\mathrm{0.6\,m/\psi}$) でのダイレクトオーバライト (DOW) 回数によるジッター値の変化 (図 $2\,\mathrm{2}$) を測定した。評価条件は、先の代表的実施例と同様である。

これら図21及び図22から明らかなように、チャンネルクロックが大きい場合に差が拡大しており、SiCに酸素や水素が導入されることで、より高線速に向いた記録が可能であると言える。

次に、結晶化促進層をSi₃N₄, AlN、SiO₂に変え、同様の評価を行った。結果を図23~図25に示す。

いずれの材料を用いた場合にも、1000回DOW後のジッター値が1~2%低減している。これは結晶化速度向上によるものと考えられる。また、耐久性も向上している。なお、約10回DOWまでにジッター値が一旦悪くなるが、これは単に初期化条件が最適化されていないことによるもので、記録再生特性の本質とは無関係である。

このような効果は、Al2O3等でも見られた。

これらの実験結果に鑑みると、結晶化促進層には、Si-C, Si-N, Si-C-O, Si-C-H, Si-C-H-O, Si-C-H-O, Si-C-H-O, Si-C-H-O, Si-C-N-H, Si-C-N-H-O, Si-C-

他の実施例

実施例2

本例は、光吸収制御層タイプの光ディスクの例である。

すなわち、本実施例では、図26に示す構成の光ディスクを作製した。この光ディスクは、透明基板21上に反射層22,第1の誘電体層23,結晶化促進層24,記録層25,結晶化促進層26,第2の誘電体層27,光吸収制御層28,第3の誘電体層29,光透過保護層30を積層形成してなるものである。各層に使用した材料、厚さは下記の通りである。

透明基板21 : ポリカーボネート基板

(厚さ1.2mm)

グルーブ付き

反射層 2 2 : Au (厚さ 6 0 n m)

記録層 2 5 : Ge₂Sb₂Te₅ (厚さ15nm)

光透過保護層30 : ポリカーボネイト製シート

(厚さ0.1mm)

結晶化促進層 2 4, 26: Si-C-H-O (厚さ4nm)

光吸収制御層 2 8 : Au (厚さ 1 3 n m)

第1の誘電体層23 : ZnS-SiO2 (厚さ15nm)

第2の誘電体層27 : ZnS-SiO2 (厚さ102nm)

第3の誘電体層29 : ZnS-SiO2(厚さ2nm)

作成した光ディスクの光学特性を表5に示す。

【表5】

	記録層の吸収率 (crystal)	記録層の吸収率 (amorphous)	Ac/Aa	ディスク反射率 (c): RC		ディスク透過率 (c): Tc	ディスク透過率 (a): Ta	位相差 (a-c) :△ Φ	
AQCM	: Ac 83.2%	: Aa 62.6%	1.33	8.9%	28.5%	0.6%	1.0%	-0.17 π (rad.)	

この光ディスクについて、代表的実施例(実施例 1)と同様の評価を行ったところ、1000回ダイレクトオーバー後のジッター値は15%以下であった。

実施例3

本例は、透過型反射膜タイプの光ディスクの例である。

すなわち、本実施例では、図27に示す構成の光ディスクを作製した。この光ディスクは、透明基板31上に第1の誘電体層32,透過型反射層33,第2の誘電体層34,結晶化促進層35,記録層36,結晶化促進層37,第3の誘電体層38,光透過保護層39を積層形成してなるものである。各層に使用した材料、厚さは下記の通りである。

透明基板31 : ポリカーボネート基板

(厚さ1.2mm)

グルーブ付き

透過型反射層 3 3 : Au (厚さ 1 5 nm)

記録層36 : Ge2Sb2Te5(厚さ14nm)

光透過保護層39 : ポリカーボネイト製シート

(厚さ0.1mm)

結晶化促進層 3 5 , 3 7 : Si-C-H-O (厚さ4 n m)

第1の誘電体層32 : ZnS-SiO2 (厚さ54nm)

第2の誘電体層34 : ZnS-SiO2 (厚さ10nm)

第3の誘電体層38 : ZnS-SiO2 (厚さ54nm)

作成した光ディスクの光学特性を表6に示す。

【表6】

ſ		記録層の吸収率	記録層の吸収率	Ac/Aa	ディスク反射率	ディスク反射率	ディスク透過率	ディスク透過率	位相差
۱		(crystal)	(amorphous)		(c): Rc		(c): Tc	(a): Ta	(a-c)
		: Ac	: Aa						: △ ø
ł	AQCM		59.5%	1.17	8.2%	0.06%	20.0%	37.3%	0.42 π
	,, , ,	,							(rad.)

この光ディスクについて、代表的実施例(実施例 1)と同様の評価を行ったところ、1000回ダイレクトオーバー後のジッター値は15%以下であった。ダイレクトオーバー回数によるジッター値の変化を図28に示す。

実施例4

本例は、透過型反射膜2層タイプの光ディスクの例である。

すなわち、本実施例では、図29に示す構成の光ディスクを作製した。この光ディスクは、透明基板41上に第1の誘電体層42,第1の透過型反射層43,第2の透過型反射層44,第2の誘電体層45,結晶化促進層46,記録層47,結晶化促進層48,第3の誘電体層49,光透過保護層50を積層形成してなるものである。各層に使用した材料、厚さは下記の通りである。

透明基板 4 1

ポリカーボネート基板

(厚さ1.2mm)

グルーブ付き

第1の透過型反射層43 : Au (厚さ8nm)

第2の透過型反射層44 : Si(厚さ40nm)

記録層 4 7 : Ge 2 S b 2 T e s (厚さ 1 3 n m)

光透過保護層40 : ポリカーボネイト製シート

(厚さ 0.1mm)

結晶化促進層 4 6 , 4 8 : Si-C-H-O (厚さ4nm)

第1の誘電体層42 : ZnS-SiO2(厚さ52nm)

第2の誘電体層45 : ZnS-SiO2 (厚さ20nm)

第3の誘電体層49 : ZnS-SiO2 (厚さ60nm)

作成した光ディスクの光学特性を表7に示す。

【表7】

	(crystal)	記録層の吸収率 (amorphous) : Aa	Ac/Aa	ディスク反射率 (c): Rc	ディスク反射率 (a): Ra	ディスク透過率 (c): Tc	ディスク透過率 (a): Ta	位相差 (a-c) :
AQCM	: Ac 53.5%	41.7%	1.28	14.4%	3.8%	22.2%	37.6%	-0.10 π (rad.)

この光ディスクについて、代表的実施例(実施例 1)と同様の評価を行ったところ、1000回ダイレクトオーバー後のジッター値は15%以下であった。ダイレクトオーバー回数によるジッター値の変化を図30に示す。

以上の説明からも明らかなように、本発明によれば、光ディスクの高性能化に要求される2大因子である高速化(高転送レート化) と大容量化を実現し、かつ従来高速化を実現する妨げとなっていた 信頼性の確保も同時に実現することが可能である。

すなわち、本発明は、高性能かつ高信頼性をバランス良く実現す

る手法を提供するものであり、レーザの短波長化、ディスク(記録層)の多層化、スポットサイズの更なる微細化あるいはニアフィールド(近接場)記録において相変化記録媒体を用いる場合に必須となる技術を提供するものである。

請求の範囲

1. 少なくとも相変化材料よりなる記録層を有してなり、

記録再生光の波長に対し、上記記録層が結晶状態にあるときの記録層における吸収率Acとアモルファス状態にあるときの記録層における吸収率Aaの比Ac/Aaが0.9以上であり、

且つ、相変化材料の結晶化を促進する結晶化促進層が上記記録層の少なくとも一方の面に接していることを特徴とする光記録媒体。

- 2. 基板上に上記記録層が形成されていることを特徴とする請求 の範囲第1項記載の光記録媒体。
- 3. 反射層を有することを特徴とする請求の範囲第1項記載の光記録媒体。
- 4. 誘電体層を有することを特徴とする請求の範囲第1項記載の 光記録媒体。
- 5. 上記基板上に結晶化促進層を有する記録層が形成されるとともに、この結晶化促進層を有する記録層上に厚さ 0.3 mm以下の光透過保護層が形成され、

上記光透過保護層側から記録再生光が照射されることを特徴とする請求の範囲第1項記載の光記録媒体。

- 6. 上記光透過保護層の厚さが3~177μmであることを特徴とする請求の範囲第5項記載の光記録媒体。
- 7. 上記光透過保護層がポリカーボネート又は紫外線硬化樹脂からなることを特徴とする請求の範囲第6項記載の光記録媒体。
- 8. 上記基板上に反射層が形成され、この上に結晶化促進層を有する記録層が積層形成されていることを特徴とする請求の範囲第5

項記載の光記録媒体。

- 9. 上記記録層が結晶状態にあるときの吸収率Acとアモルファス状態にあるときの吸収率Aaの比Ac/Aaが1.2以上であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の光記録媒体。
- 10. 上記記録層がアモルファス状態にあるときの吸収率Aaが60%以下であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の光記録媒体。
- 11. 上記結晶化促進材料は、Si-C、Si-C-O、Si-C-H、Si-C-H-O、Si-H-O、Si-H-O0、Si-H-O0、Si-H-O0、Si-H-O0、Si-H-O0、Si-C-H-O0、Si-C-H-O0、Si-C-H-O0、Si-C-H-O1 を Si-C-H-O1 を Si-C-H-O1 を Si-C-H-O1 を Si-C-H-O2 を Si-C-H-O3 を Si-C-H-O4 を Si-C-H-O5 と Si-C-H-O5 を Si-C
- 12. 上記記録層は、Ge-Sb-Te系の材料を記録材料として含むことを特徴とする請求の範囲第1項記載の光記録媒体。
- 13. 上記記録層は、記録材料として $Ge_xSb_yTe_z$ (但し、式中oing(x), ing(y), ing(z) なお元素の原子比を表し、ing(x)0 を含有することを特徴とする請求の範囲第 8 項記載の光記録媒体。
- 14. 上記記録層は、窒素及び/又は酸素を含有することを特徴とする請求の範囲第1項記載の光記録媒体。
- 15. 上記反射層は、記録再生用レーザ光の波長域において反射能を有し、熱伝導率が0.0004J/cm・K・s~4.5J/cm・K・sなる値を有する材料よりなることを特徴とする請求の範囲第3項記載の光記録媒体。

- 16. 上記反射層は、金属、半金属、半導体、及びそれらの化合物又は混合物から選ばれる少なくとも1種よりなることを特徴とする請求の範囲第3項記載の光記録媒体。
- 17. 上記反射層は、単層状態において記録再生用レーザ光に対する透過率が10%以上であり、

且つ光記録媒体全体での透過率が1%以上であることを特徴とする請求の範囲第3項記載の光記録媒体。

- 18. 上記反射層がAl, Ag, Au, Si, Geの単体、あるいはいずれかを主成分とする化合物または混合物からなることを特徴とする請求の範囲第3項記載の光記録媒体。
- 19. 記録再生用レーザ光の波長が630nm~650nmであり、上記反射層にSiを用い、その厚さdを20nm<d<70nmとしたことを特徴とする請求の範囲第18項記載の光記録媒体。
- 20. 上記反射層は、金属、半金属及びそれらの化合物又は混合物から選ばれる少なくとも1種と、誘電体材料との混合物よりなることを特徴とする請求の範囲第3項記載の光記録媒体。
- 21. 上記誘電体材料がZnS-SiO2混合体であることを特徴とする請求の範囲第20項記載の光記録媒体。
- 22. 上記 $ZnS-SiO_2$ 混合体における SiO_2 の含有量が $15\sim35$ モル%であることを特徴とする請求の範囲第 21 項記載の光記録媒体。
- 23. 上記反射層は、異なる材料よりなる複数の層が連続的に積層されてなることを特徴とする請求の範囲第3項記載の光記録媒体。
- 24. 上記記録層は、異なる材料よりなる複数の層が連続的に積層されてなることを特徴とする請求の範囲第1項記載の光記録媒体。

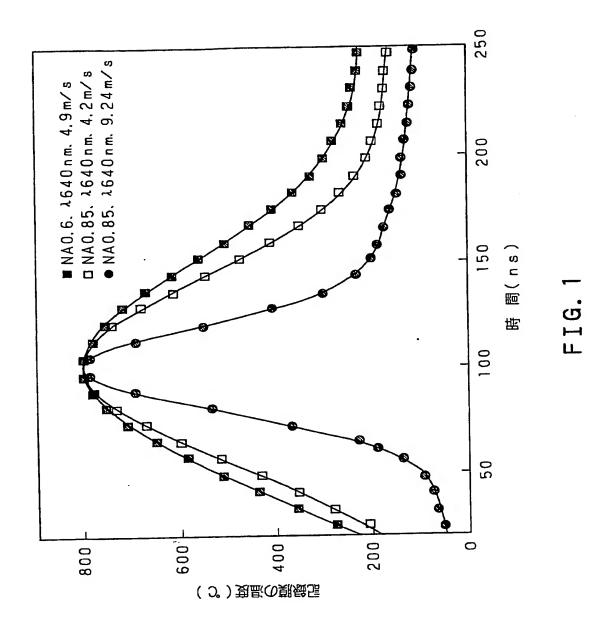
- 25. 上記光透過保護層と記録層の間、記録層と反射層、反射層と基板の間のいずれかの位置に誘電体層を設けたことを特徴とする 請求の範囲第5項記載の光記録媒体。
- 26. 上記誘電体層は、記録再生用レーザ光の波長域において消衰係数kの値が0.3以下の誘電体材料よりなることを特徴とする請求の範囲第4項記載の光記録媒体。
- 27. 上記誘電体層が複数の連続する層よりなり、各層のうち少なくともいずれかが異なる材料よりなることを特徴とする請求の範囲第4項記載の光記録媒体。
- 28. 上記複数の層のうち、隣接する誘電体層の屈折率nの差が 0.2以上であることを特徴とする請求の範囲第27項記載の光記 録媒体。
- 29. 上記複数の層が、 $ZnS-SiO_2$ 混合体からなる層と、 SiO_x (但し、 $1 \le x \le 2$ である。) からなる層を含むことを特徴とする請求の範囲第 28 項記載の光記録媒体。
- 30. 上記記録層がGe-Sb-Te系の材料を記録材料として含み、上記反射層にSiを用い、上記結晶化促進材料としてSi-C系材料を含み、且つ誘電体層はZnS-SiO2混合体よりなることを特徴とする請求の範囲第25項記載の光記録媒体。
- 31. 基板上に、第1の誘電体層、反射層、第2の誘電体層、第 1の結晶化促進材料、記録層、第2の結晶化促進材料、第3の誘電 体層、光透過保護層が順次成膜されていることを特徴とする請求の 範囲第25項記載の光記録媒体。
- 32. 上記基板の厚さを1.0~1.2 mm、第1の誘電体層の厚さを200 nm以下、反射層の厚さを20~70 nm、第2の誘

電体層の厚さを5~60nm、第1の結晶化促進材料の厚さを2~20nm、記録層の厚さを5~25nm、第2の結晶化促進材料の厚さを2~20nm、第3の誘電体層の厚さを40~100nm、光透過保護層の厚さを0.05~0.15mmとしたことを特徴とする請求の範囲第31項記載の光記録媒体。

- 33. 記録再生用レーザ光の波長を630~650nmとし、上記基板の厚さを1.0~1.2mm、第1の誘電体層の厚さを100~150nm以下、反射層の厚さを30~50nm、第2の誘電体層の厚さを10~30nm、第1の結晶化促進材料の厚さを2~10nm、記録層の厚さを5~25nm、第2の結晶化促進材料の厚さを2~10nm、第3の誘電体層の厚さを40~80nm、光透過保護層の厚さを0.05~0.15mmとしたことを特徴とする請求の範囲第32項記載の光記録媒体。
- 34. 上記結晶化促進層を有する記録層の記録再生レーザ光が入射する側に光吸収制御層を設けたことを特徴とする請求の範囲第1項記載の光記録媒体。
- 35. 上記光透過保護層と結晶化促進層を有する記録層の間に光吸収制御層を設けたことを特徴とする請求の範囲第5項記載の光記録媒体。
- 36. 上記光吸収制御層は、単層状態において記録再生用レーザ 光に対する吸収率が3%以上であり、且つ透過率が20%以上であ ることを特徴とする請求の範囲第34項記載の光記録媒体。
- 37. 上記光吸収制御層は、金属、半金属及びそれらの化合物又は混合物から選ばれる少なくとも1種よりなることを特徴とする請求の範囲第36項記載の光記録媒体。

- 38. 上記光吸収制御層にAu, Al, Agのいずれかを用い、その厚さdを3nm<d<30nmとしたことを特徴とする請求の範囲第36項記載の光記録媒体。
- 39. 上記光吸収制御層は、金属、半金属及びそれらの化合物又は混合物から選ばれる少なくとも1種と、誘電体材料との混合物よりなることを特徴とする請求の範囲第36項記載の光記録媒体。
- 40. 上記誘電体材料がZnS-SiO2混合体であることを特徴とする請求の範囲第39項記載の光記録媒体。
- 41. 上記 Z n S S i O 2 混合体における S i O 2 の含有量が 15~35 モル%であることを特徴とする請求の範囲第40項記載の光記録媒体。
- 42. 上記光吸収制御層は、異なる材料よりなる複数の層が連続的に積層されてなることを特徴とする請求の範囲第34項記載の光記録媒体。
- 43. 記録時のチャンネルクロックが60MHz以上であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の光記録媒体。

WO 99/44199



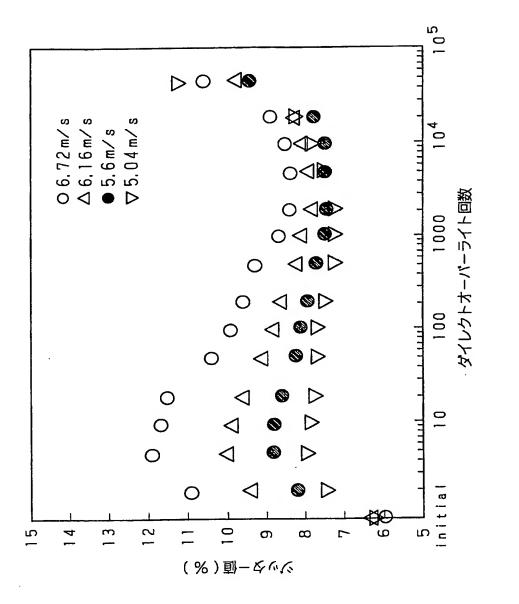


FIG. 2

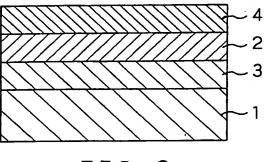


FIG. 3

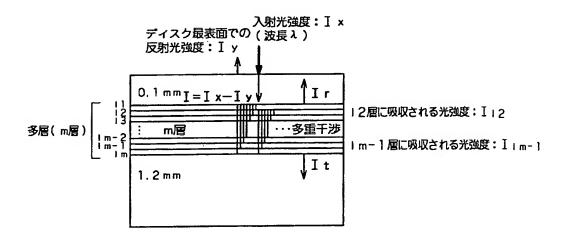
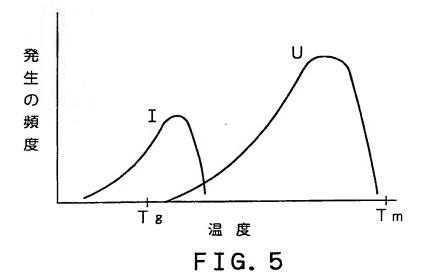


FIG. 4



PCT/JP99/00850

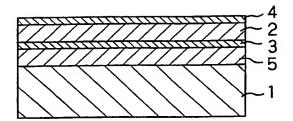


FIG. 6

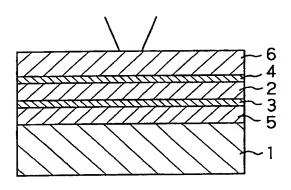
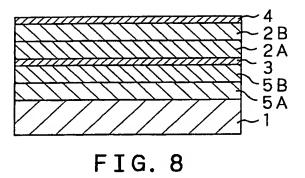
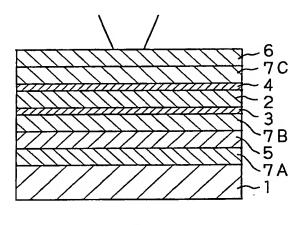


FIG. 7







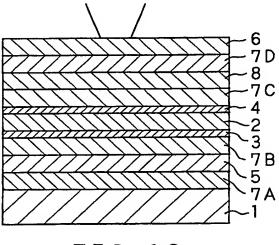


FIG. 10

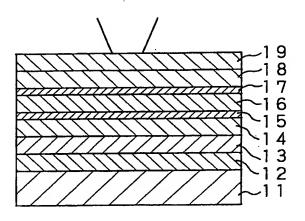


FIG. 11

ZnS-SiO ₂
Ge ₂ Sb ₂ Te ₅
ZnS-SiO ₂
SI
ZnS-SiO ₂
ACM

ZnS-SiO ₂
S1-C-H-O
Ge2Sb2Te5
S1-C-H-O
ZnS-S102
Al-alloy
QCM

ZnS-SiO ₂
S1-C-H-O
Ge ₂ Sb ₂ Te ₅
S1-C-H-O
ZnS-SiO ₂
Si
ZnS-S102
AQCM

FIG. 12

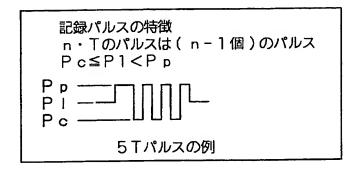


FIG. 13

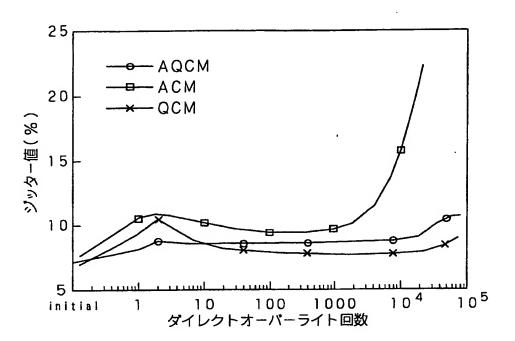


FIG. 14

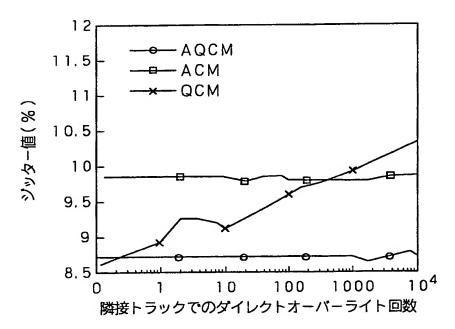
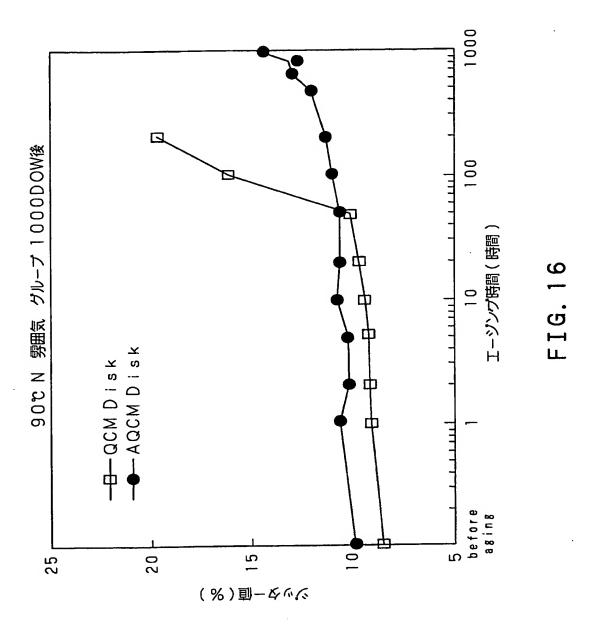
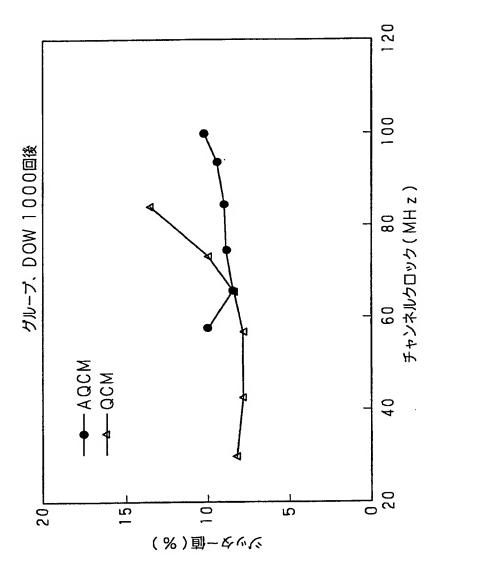


FIG. 15





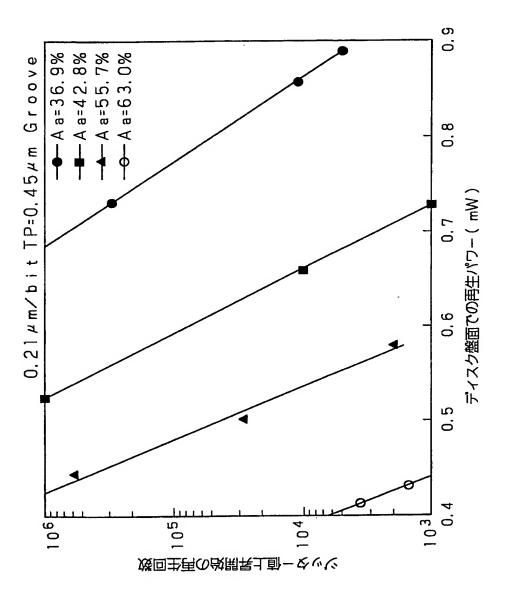


FIG. 18

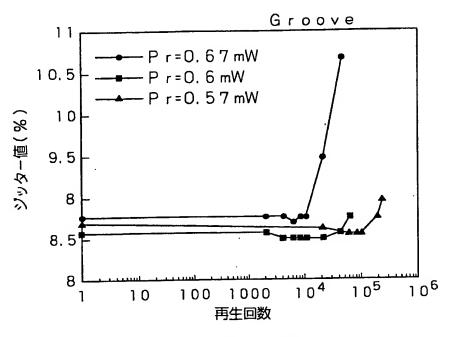


FIG. 19

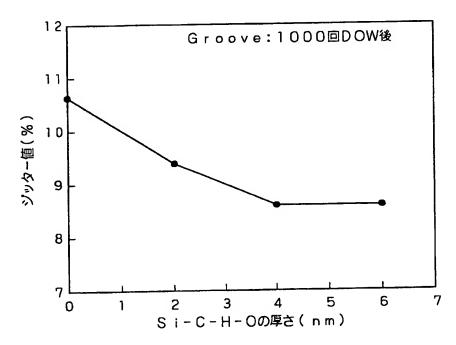
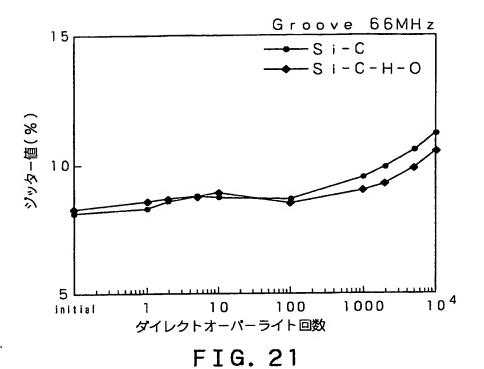
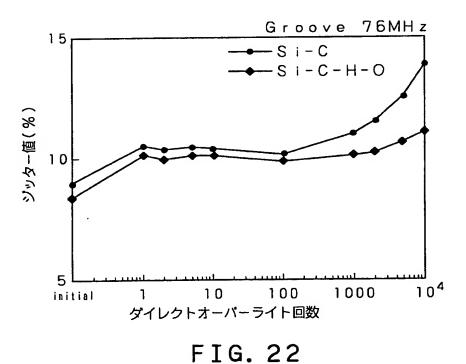


FIG. 20





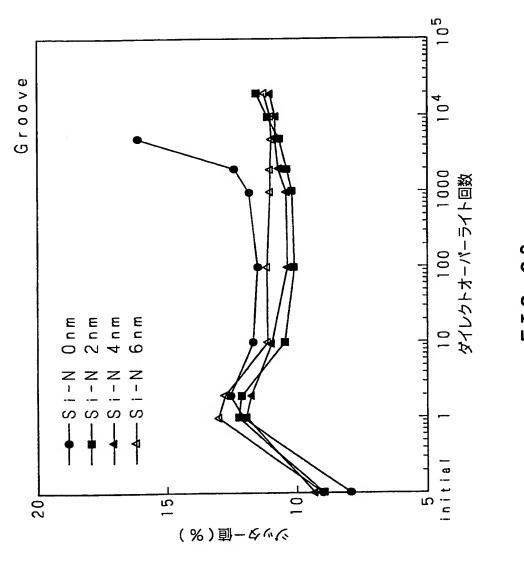


FIG. 23

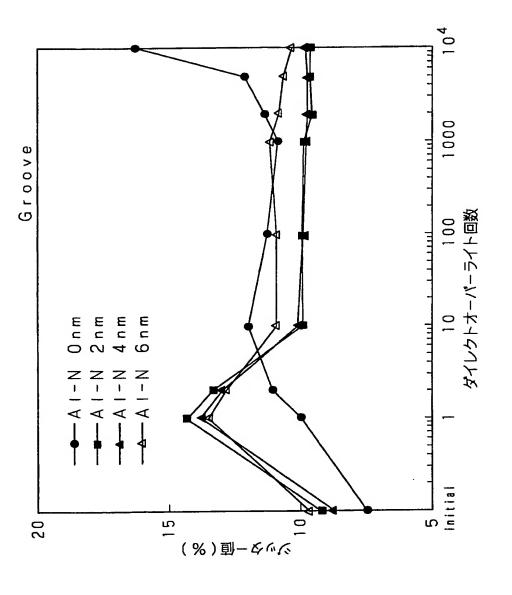


FIG. 24

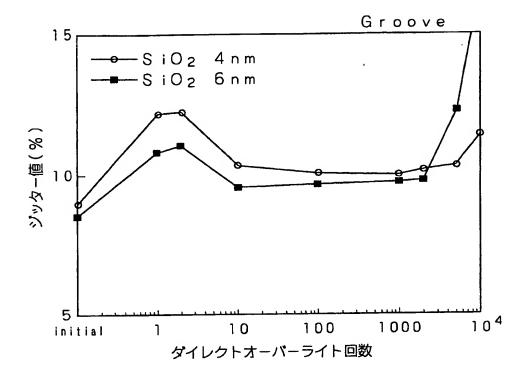


FIG. 25

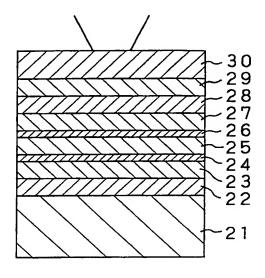


FIG. 26

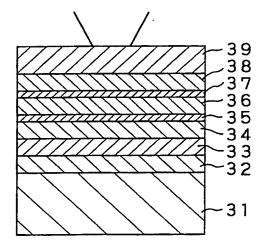


FIG. 27

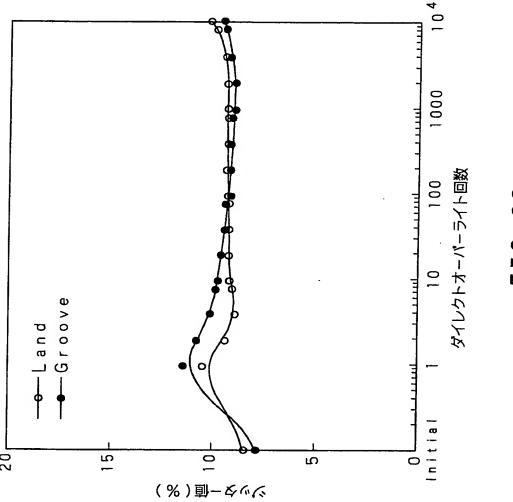


FIG. 28

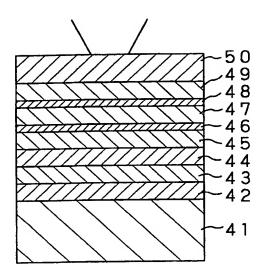


FIG. 29

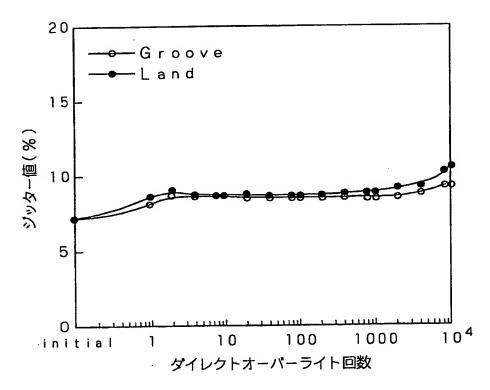


FIG. 30